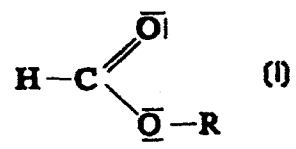




**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 29/38, 31/22, 35/08, 67/44, 29/09</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/17313</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)</p>		
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04922</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1996 (11.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 42 036.5 10. November 1995 (10.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATZ, Detlef [DE/DE]; Eckener Strasse 2, D-69121 Heidelberg (DE). STAMMER, Achim [DE/DE]; Buttstädter Strasse 6, D-67251 Freinsheim (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D- 67069 Ludwigshafen (DE). BRUDERMÜLLER, Martin [DE/DE]; Riegeler Weg 4, D-68239 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle &amp; Partner, Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p> </td> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04922</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1996 (11.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 42 036.5 10. November 1995 (10.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATZ, Detlef [DE/DE]; Eckener Strasse 2, D-69121 Heidelberg (DE). STAMMER, Achim [DE/DE]; Buttstädter Strasse 6, D-67251 Freinsheim (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D- 67069 Ludwigshafen (DE). BRUDERMÜLLER, Martin [DE/DE]; Riegeler Weg 4, D-68239 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle &amp; Partner, Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04922</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1996 (11.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 42 036.5 10. November 1995 (10.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATZ, Detlef [DE/DE]; Eckener Strasse 2, D-69121 Heidelberg (DE). STAMMER, Achim [DE/DE]; Buttstädter Strasse 6, D-67251 Freinsheim (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D- 67069 Ludwigshafen (DE). BRUDERMÜLLER, Martin [DE/DE]; Riegeler Weg 4, D-68239 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle &amp; Partner, Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYALCOHOLS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYALKOHOLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a process for the preparation of polyalcohols comprising the following stages: (a) reaction of an alcanal or ketone with formaldehyde in an aqueous solution in the presence of a tertiary amine; (b) separation of water, excess tertiary amine, excess formaldehyde; (c) heating of the remaining mixture of (b) separating further formaldehyde and tertiary amine and formation of polyalcohol formates; (d) conveying of tertiary amine separated from stage (b) and/ or stage (c) into the synthesis stage (a) and/or into the following transesterification stage (e); (e) transesterification of the polyalcohol formates obtained from stage (c) with an alcohol of the formula ROH in the presence of a transesterification catalyst to form polyalcohols and formates of the formula (I), R being a hydrocarbon radical, preferably an alkyl radical with 1-6, in particular preferably 1-2 C-atoms; (f) retrieval of polyalcohols.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen, welches die Stufen umfaßt: (a) Umsetzung eines Alkanals oder Ketons mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart eines tertiären Amins, (b) Abtrennung von Wasser, überschüssigem tertiärem Amin, überschüssigem Formaldehyd, (c) Erhitzen des verbliebenen Gemisches von (b) unter Abtrennung von weiterem Formaldehyd und tertiärem Amin und Bildung von Polyalkoholformiaten, (d) Überführung von abgetrenntem tertiärem Amin aus der Stufe (b) und/oder der Stufe (c) in die Synthesestufe (a) und/oder in die folgende Umesterungsstufe (e), (e) Umesterung von erhaltenen Polyalkoholformiaten aus der Stufe (c) mit einem Alkohol der Formel ROH in Gegenwart eines Umesterungskatalysators zu Polyalkoholen und Formiaten der Formel (I), wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 1-6, besonders bevorzugt 1-2 C-Atomen, bedeutet, (f) Gewinnung von Polyalkoholen.</p>				



5

---

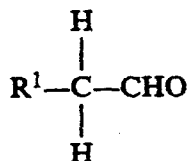
### Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen

---

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen, d.h. Polymethylolalkanen und Polymethylolcycloalkanen, durch Umsetzung von Alkanalen oder Ketonen (welche cyclische Ketone umfassen) mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiärenamins.
- 15 Es ist bekannt, daß Alkanale mit überschüssigen Mengen Formaldehyd unter Zusatz stöchiometrischer Mengen einer anorganischen Base (z.B. Natronlauge, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumhydroxid) in wäßriger Lösung zu Di-, Tri- und im Falle von Acetaldehyd Tetramethylolalkanen umgesetzt werden können. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich in mehreren Teilschritten.
- 20 Nach ein- oder zweifacher, im Falle von Acetaldehyd auch dreifacher Aldolreaktion von Formaldehyd und dem Alkanal zu dem entsprechenden Mono-, Di- oder im Falle von Acetaldehyd Trimethylolalkanal werden in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion mit Formaldehyd unter Wirkung der anorganischen Base der Polyalkohol und ein Alkali- oder Erdalkaliformiat gebildet.
- 25 Die bei dieser Vorgehensweise anfallenden Mengen an anorganischem Formiat stören die Isolierung des Polyalkohols und müssen vor der Reinigung quantitativ abgetrennt werden. Für die Trennung gibt es mehrere Methoden, von denen die Extraktion des Polyalkohols, die Elektrodialyse oder die Fällung des anorganischen Salzes durch Lösungsmittelwechsel die gebräuchlichsten sind. Nachteilig ist der hohe Aufwand für diese Verfahren, zudem bleibt ein mit dem Extraktionsmittel belasteter wäßriger Rückstand des anorganischen Salzes zurück, der zu erheblicher Umweltbelastung führt.
- 30

Verschiedene andere Verfahren zur Lösung dieses Problems bei der Herstellung von Polyalkoholen sind vorgeschlagen worden.

In DE-OS 25 07 461 wird ein Verfahren für die Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen beschrieben. Diese werden durch Umsetzung von Aldehyden der Formel



worin  $\text{R}^1$  ein aliphatischer Rest ist, mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiären verzweigten Alkylaminen erhalten. Die nach diesem Verfahren hergestellten 2,2-Dimethylolalkanale sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Trimethylolalkanen durch Hydrierung. Eine Cannizzaro-Reaktion wird vermieden. Beispielsweise ergibt die Reaktion von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd unter katalytischer Wirkung von verzweigtem tertiärem Amin Dimethylolbutanal. Dieses wird destilliert und kann anschließend zu Trimethylolpropan (TMP) hydriert werden, allerdings sind die hierbei erhaltenen Ausbeuten unbefriedigend.

Die DE-OS 28 13 201 beschreibt ebenfalls ein Verfahren für die Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen, wobei Aldehyde mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:5 - 1:30 in Gegenwart von Hydroxiden und/oder Carbonaten der Alkali- und /oder Erdalkalimetalle und /oder tertiären Aminen umgesetzt werden. Es kann eine Hydrierung zu Trimethylolalkanen folgen. Vor der Reduzierung zum Trimethylolalkan sollten das gegebenenfalls eingesetzte Amin, der im Überschuß eingesetzte Formaldehyd sowie nicht umgesetzter Aldehyd abgetrennt werden. Es muß mit einem hohen Formaldehydüberschup zur Erzielung besserer Ausbeuten gearbeitet werden.

Für eine wirtschaftliche Herstellung von Trimethylolpropan ist dieses Verfahren wenig geeignet, da der große Formaldehydüberschuß vor der katalytischen Hydrierung abgetrennt werden muß.

5 In der EP-A-0 142 090 ist ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen durch Umsetzung von 1 Mol n-Alkanal mit 2,2-4,5 Molen Formaldehyd und 0,6-3 Molen Trialkylamin in wäßriger Lösung und nachfolgender Hydrierung offenbart. Hierbei wird das Reaktionsgemisch nach oder vor der Hydrierung destillativ aufgearbeitet.

10

Bei der Umsetzung wird entstehende Ameisensäure als Trialkylammoniumformiat gebunden und destillativ entfernt. Die destillative Trennung ist großtechnisch schwer durchzuführen, wenn sehr reine Produkte erhalten werden sollen.

15

Die EP-A-0 289 921 beschreibt ein Verfahren, bei dem wie bei dem in EP-A-0 142 090 beschriebenen Verfahren das Synthesegemisch hydriert wird. Gemäß der Ausführungsform (a) des in EP-A-0 289 921 beschriebenen Verfahrens erhitzt man bei der Herstellung von Trimethylolalkanen durch Umsetzung von n-Alkanalen mit 2,2-4,5 Mol Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart von 0,6-3 Mol Trialkylamin, jeweils bezogen auf 1 Mol Alkanal, und anschließende Hydrierung, das rohe Umsetzungsgemisch auf Temperaturen von 100-200°C, wobei man das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser weitgehend, gegebenenfalls zusammen mit überschüssigem, freiem

20 Trialkylamin destillativ abtrennt und das vorliegende Trialkylammoniumformiat mit dem Trimethylolalkan unter Bildung von Trimethylolalkanformiat, und Trialkylamin umsetzt, das Trialkylamin abdestilliert und das Trimethylolalkanformiat mit Methanol gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen an Alkali- oder Erdalkalialkoholaten zu Trimethylolalkan und Methylformiat um-

25 estert. Das Methylformiat wird entfernt.

30

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß zur Erzielung hoher Ausbeuten eine Hydrierung des rohen Synthesegemisches erforderlich ist und der im Überschuß eingesetzte Formaldehyd bei der Hydrierung in Form von Methanol verloren geht, und dadurch die wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens erheblich eingeschränkt ist.

Gemäß der Verfahrensvariante (b) des in der EP-A-289 921 beschriebenen Verfahrens wird nach katalytischer Hydrierung das Synthesegemisch weitgehend entwässert, wobei gegebenenfalls überschüssiges freies Trialkylamin dabei abgetrennt wird. Das in Form von Trialkylammoniumformiat vorliegende Trialkylamin wird freigesetzt, indem das verbleibende Gemisch mit Methanol versetzt und auf Temperaturen von 100-200°C unter Bildung von Methylformiat und Trialkylamin erhitzt wird. Die Reaktionsprodukte werden in an sich bekannter Weise isoliert.

Wie bei der Verfahrensvariante (a) ist auch bei der Verfahrensvariante (b) zur Erreichung befriedigender Ausbeuten eine Hydrierung des Syntheseausgangs notwendig und damit der Verlust des überschüssigen Formaldehyds bedingt.

Die bisher beschriebenen Verfahren beziehen sich zudem lediglich auf die Herstellung von Dimethylolalkanen und/oder Trimethylolalkanen.

Erwünscht ist jedoch ein Verfahren, das auch die Herstellung von Tetra- und höheren Polymethylolalkanen und Polymethylolcycloalkanen, bei dem nicht äquimolare Mengen an anorganischem Formiatsalz gebildet werden, ermöglicht, und zugleich in wenigen Stufen wirtschaftlich durchführbar ist.

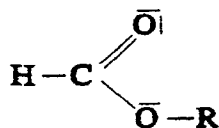
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen, welche Polymethylolalkane und Polymethylolcycloalkane umfassen, zur Verfügung zu stellen.

- 5 Dabei soll das Verfahren die Herstellung von sehr reinen Polyalkoholen auf einfache und in wirtschaftlicher Hinsicht effiziente Weise ermöglichen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, eine hohe Ausbeute zu erzielen. Außerdem soll erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen zur Verfügung gestellt werden, welches mit möglichst wenig Stufen und  
10 ohne Hydrierungen auskommt, wenig Abfallprodukte, insbesondere keine Alkaliformiate, erzeugt und eingesetzte Materialien vorzugsweise in mehreren Stufen nutzt.

- Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur  
15 Herstellung eines Polyalkoholprodukts zur Verfügung gestellt. Bei diesem Verfahren wird Alkanal oder Keton mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart von tertiärem Amin umgesetzt, wobei diese Umsetzung erfindungsgemäß temperaturkaskadiert erfolgt. Dabei wird die Umsetzung temperaturkaskadiert mit steigender Temperatur, vorzugsweise mit einer zwei- bzw.  
20 dreistufigen Temperaturkaskade durchgeführt. Besonders bevorzugt ist es, die temperaturkaskadierte Umsetzung in einem Temperaturbereich von 20-90°C und während einer Dauer von 0,5-24 Stunden, insbesondere 1-6 Stunden, durchzuführen. "Temperaturkaskadiert" bedeutet dabei eine sequentielle stufenweise Umsetzung auf unterschiedlichen Temperaturstufen, wobei die Tem-  
25 peratur von Stufe zu Stufe zunimmt. Die Umsetzung erfolgt somit nacheinander in Stufen mit zunehmender Temperatur.

Diese Umsetzung führt in hohen Ausbeuten zu Polyalkanolprodukten.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist die Herstellung von Polyalkoholen durch Umesterung. Bei diesem Verfahren wird ein Polyalkoholformiat mit einem leichtsiedenden Alkohol der Formel ROH in Gegenwart eines tertiären Amins, vorzugsweise Trialkylamin, als Umesterungskatalysator zu einem Polyalkohol und einem Formiat der Formel

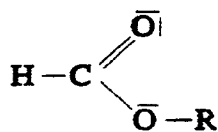


umgeestert, wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 1-6, besonders bevorzugt 1-2 C-Atomen, bedeutet.

Weiterhin wird die obige Aufgabe gelöst durch ein Gesamtverfahren zur Herstellung von Polyalkoholen. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Stufen:

- (a) Umsetzung eines Alkanals oder Ketons mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart eines tertiären Amins zu einem Formiate enthaltenden Polyalkoholproduktgemisch,
- (b) Abtrennung von Wasser, überschüssigem tertiärem Amin, überschüssigem Formaldehyd,
- (c) Erhitzen des verbliebenen Gemisches von (b) unter Abtrennung von weiterem Formaldehyd und tertiärem Amin und Bildung von Polyalkoholformiaten,
- (d) Überführung von abgetrenntem tertiärem Amin aus der Stufe (b) und/oder der Stufe (c) in die Synthesestufe (a) und/oder in die folgende Umesterungsstufe (e),

- (e) Umesterung von erhaltenen Polyalkoholformiaten aus der Stufe (c) mit einem Alkohol der Formel ROH in Gegenwart eines Umesterungskatalysators zu Polyalkoholen und Formiaten der Formel



10 wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 1-6, besonders bevorzugt 1-2 C-Atomen, bedeutet,

- (f) Gewinnung von Polyalkoholen.

15 Das tertiäre Amin wird dabei in die Umsetzung zurückgeführt, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht. Es können auch alle in Stufen (b) und (c) entfernten Stoffe, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leicht- und Mittelsiedern, zurückgeführt werden.

20 Die Umsetzung von Alkanal oder Keton mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin erfolgt diskontinuierlich oder kontinuierlich. Die kontinuierliche Arbeitsweise ist bevorzugt.

25 Das Produktgemisch in Stufe (a) enthält dabei vornehmlich Polyalkanol, Polyalkoholhalbformale, bereits gebildete Polyalkoholformiate und Trialkylammoniumformiat. Aufgrund der weitgehenden Umsetzung zu Polyalkoholen kann auf eine Hydrierung verzichtet werden.

30 In der Stufe (a) kann zudem Methanol durch Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd zu Ameisensäure und Methanol gebildet werden. Dieses wird bevorzugterweise in der Stufe (b) zusammen mit Wasser, überschüssigem



tertiärem Amin und überschüssigem Formaldehyd von der übrigen Reaktionsmischung abgetrennt. Diese Abtrennung geschieht insbesondere mittels Destillation.

- 5 Das Verfahren gemäß der Erfindung wird vorzugsweise so durchgeführt, daß Polyalkohole ohne Hydrierung hergestellt werden.

Weiterhin zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren in einer besonderen Variante dadurch aus, daß tertiäres Amin, Wasser und nicht umgesetzter  
10 Formaldehyd im Kreislauf geführt werden und das Verfahren sich somit in wirtschaftlicher Hinsicht sehr effizient gestaltet.

Gemäß einer Variante des Verfahrens wird die Umesterung der Formiate mit einem leichtsiedenden Alkohol in Gegenwart von tertiärem Amin durchge-  
15 führt, wobei als tertiäres Amin insbesondere das gleiche Amin wie in der Synthesestufe verwendet werden kann.

Die Herstellung des rohen Synthesegemisches (Stufe (a) beispielsweise Herstellung des Methyloleprodukts) erfolgt diskontinuierlich oder kontinuierlich,  
20 vorzugsweise kontinuierlich, mit Unterdruck, Überdruck oder drucklos, vorzugsweise drucklos. Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen bis 200°C, vorzugsweise bei 10-120°C, insbesondere zwischen 30 und 80°C. Bei kontinuierlicher Durchführung wird z.B. eine Reaktorkaskade aus zwei bis fünf, vorzugsweise drei hintereinander geschalteten Rührkesseln verwen-  
25 det, die durch Kühlung oder Beheizung verschiedene Temperaturen aufweisen können. Die Temperaturen der einzelnen Kessel liegen zwischen 10 und 150°C.

Überraschenderweise werden durch Temperaturstaffelung  $T(\text{Kessel } n) > T(\text{Kessel } n-1)$ , wobei  $n$  vorzugsweise 2-4 ist, z.B. in einer dreistufigen Reak-  
30

torkaskade mit einem Temperaturgradienten von 20-40°C/40-70°C/70-90°C, vorzugsweise etwa 40°C/60°C/80°C, erhöhte Rohausbeuten an Polyalkoholen erzielt und die Bildung von Nebenprodukten (z.B. dimere Ether des Polyalkohols, Formaldehyd-bis(polyalkohol)-acetale, cyclische Acetale des Polyalkohols als auch Dehydratisierungsprodukte) erheblich vermindert. Überschüssiger Formaldehyd wirkt sich nicht störend aus, er liegt als Halbformal in reversiblen Gleichgewicht an die Alkoholfunktionen des Polyalkohols gebunden vor.

10 In vorteilhafter Weise können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sich bildende dimere Ether des Polyalkohols sowie gegebenenfalls andere höhere oder abgewandelte Polyalkoholprodukte als Wertprodukt gewonnen werden. Dieser Vorteil wird dadurch erzielt, daß das tertiäre Amin zur Umsetzung bzw. Umesterung eingesetzt wird und nicht beispielsweise ein Natriumhydroxid. Bei Verwendung von solchen Katalysatoren bilden sich Salze, so daß  
15 die oben erwähnten Wertprodukte jedenfalls nicht wirtschaftlich gewonnen werden können.

Die Reaktionsdauer kann zwischen 0,5 und 24 Stunden betragen, bevorzugt  
20 werden Zeiten von 1-6 Stunden.

Formaldehyd wird in der technisch gebräuchlichen Form als 10-50%ige wäßrige Lösung eingesetzt, der Wassergehalt der Reaktionsmischung liegt zwischen 40 und 85%, vorzugsweise zwischen 60 und 75%, insbesondere bei  
25 68%.

Als Alkanale werden vorzugsweise solche mit 2-12, insbesondere 2-8 C-Atomen verwendet. Beispiele für besonders geeignete Alkanale sind Acetaldehyd, n-Propanal, n-Butanal, n-Pentanal, 3-Methylbutanal, n-Hexanal, 3-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal, n-Heptanal.  
30

Als Ketone werden vorzugsweise aliphatische Ketone, bevorzugt solche mit 3-18, insbesondere 3-8 C-Atomen verwendet. Bevorzugt sind cyclische Ketone mit 4-8, insbesondere mit 6 C-Atomen. Besonders bevorzugt wird Cyclohexanon verwendet. Die Aldehyd- oder Ketofunktion kann auch mehrfach  
5 im Molekül vertreten sein.

Als tertiäre Amine werden die in der DE-OS 25 07 461 aufgeführten Amine beispielhaft genannt.

10 Als tertiäre Amine werden in besonders günstiger Weise Tri-n-alkylamine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin oder Tri-n-butylamin eingesetzt.

Das bevorzugte molare Verhältnis der Reaktionskomponenten (Alkanal bzw.  
15 Keton/ Formaldehyd/tertiäres Amin) beträgt 1/0,5-10/0,6-5, bevorzugt 1/2,5-6/0,8-2, insbesondere etwa 1/4,5/1,5.

Die Entwässerung des Reaktionsgemisches (Stufen (b), (c)) und die gleichzeitige Abtrennung der Leichtsieder, d.h. überschüssiges tertiäres Amin (beispielsweise Trialkylamin), überschüssiger Formaldehyd und das aus der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd gebildete Methanol, kann in einer üblichen zur Destillation geeigneten Apparatur ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Für die diskontinuierliche Durchführung eignet sich beispielsweise ein Rotationsverdampfer, für die kontinuierliche Durchführung eignet sich  
25 beispielsweise ein Fallfilmverdampfer. Die Abtrennung kann unter vermindertem Druck oder bei Normaldruck oder in Gegenwart eines Inertgasstromes durchgeführt werden; die Abtrennung wird vorzugsweise bis zu einem Restgehalt an Wasser von 2-30 Gewichtsprozent bezogen auf die Reaktionslösung durchgeführt. Die Reaktionslösung enthält als hauptsächliche Komponenten

den Polyalkohol, Polyalkoholhalbformale, bereits gebildete Polyalkoholformiate und Trialkylammoniumformiat.

- Die Veresterung zu Polyalkoholformiaten (Stufe (c)) verläuft autokatalytisch durch weitere Abdestillation von (Reaktions)wasser, tertiärem Amin und dem aus den zuvor gebildeten Polyalkoholhalbformalen freiwerdenden Formaldehyd. Dabei wird aus Formiaten des tertiärenamins das Amin freigesetzt. Die Umsetzung kann diskontinuierlich, bevorzugt aber kontinuierlich, unter Normal- oder Unterdruck, zwischen 0,1 und 760 mbar durchgeführt werden.
- Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 70°C und 250°C, bevorzugt zwischen 150°C und 210°C. Für die kontinuierliche Durchführung eignet sich eine Glockenbodenkolonne mit Umlaufverdampfer. Der Zulauf erfolgt im oberen Teil der Kolonne, die Verweilzeit im Abtriebsteil zusammen mit dem Umlaufverdampfer beträgt 0,5-5 Stunden, vorzugsweise 2-3 Stunden. Der freiwerdende Formaldehyd stört den Reaktionsverlauf nicht durch Bildung unlöslicher oligomerer Formaldehydablagerungen, da stets durch die Veresterungsreaktion Reaktionswasser gebildet wird, das den Formaldehyd gelöst hält.
- Die Umesterung der Polyalkoholformiate (Stufe (e)) zu beispielsweise Alkylformiat und freiem Polyalkohol kann diskontinuierlich, z.B. in einem Rührkessel, oder kontinuierlich in Gegenwart von 0,5-20 Mol, vorzugsweise 1-15 Mol, insbesondere 1-4 Mol eines Alkohols pro Mol Polyalkoholformiat durchgeführt werden. Für die bevorzugte kontinuierliche Durchführung eignet sich eine Gegenstromkolonne, in der im mittleren Teil das Formiat, im unteren Teil ein Alkohol zudosiert wird. Im Auftriebsteil der Kolonne wird Alkylformiat von dem zugegebenen Alkohol getrennt, so daß am Kolonnenkopf weitgehend reines Alkylformiat kondensiert wird. Die Reaktionszeit beträgt 0,25-5 Stunden, bevorzugt 0,5-3 Stunden.

Alkohole, insbesondere Alkanole, mit 1-6 C-Atomen werden bevorzugt. Besonders geeignet sind Alkohole, bei denen die Siedepunktdifferenz zwischen Alkohol und entsprechendem Formiat möglichst hoch ist. Bevorzugt wird das Paar Methanol/Methylformiat und Ethanol/Ethylformiat verwendet.

5

Die Umesterung kann in Gegenwart der typischen homogenen oder inhomogenen Umesterungskatalysatoren durchgeführt werden. Als inhomogene Katalysatoren sind saure oder basische Alkali- oder Erdalkalioxide, Hydrotalcite oder Aluminiumoxid geeignet. Ebenso können saure oder basische Ionenaustauscher verwendet werden. Als homogene Katalysatoren eignen sich Alkali- oder Erdalkalialkoholate. Bei Verwendung von anorganischen Alkoholaten als Katalysator schließt sich eine Abtrennung des Katalysators durch Neutralisation oder Ionenaustausch nach der Umesterung an, was entweder Salzanfall oder zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwand bedingt. Bei Verwendung heterogener Katalysatoren ist die Standzeit dieser Katalysatoren zu berücksichtigen und eine mögliche Regenerierung notwendig.

Überraschend ist, daß die Umesterung in Gegenwart eines tertiärenamins, insbesondere Trialkylamin mit gutem Ergebnis durchgeführt werden kann. Dadurch kann der Katalysator nach der Reaktion einfach durch Destillation entfernt und wiederverwertet werden. Diese Möglichkeit besteht bei Katalysatoren auf Alkalimetall-Basis nicht. Als Trialkylamine eignen sich die in der Reaktionsstufe verwendeten Amine, wobei beispielsweise das gleiche Amin bei der Synthesereaktion wie auch bei der Umesterungsreaktion eingesetzt werden kann. Die Menge des eingesetzten Amins beträgt wenige Mol%, kann aber auch überstöchiometrisch sein. Sie beträgt vorzugsweise 1-50 Mol% bezogen auf 1 Mol Formiat als 100 Mol%. Das Amin wird gegebenenfalls durch Destillation quantitativ zurückgewonnen. Die durch tertiäres Amin katalysierte Umesterung verläuft äußerst schnell, so daß problemlos der notwendige quantitative Umsatz zu Alkylformiat und dem gewünschten

30

Polyalkohol erzielt wird. Vorteilhaft gegenüber der Verwendung gebräuchlicher Umesterungskatalysatoren wie beispielsweise den Alkoholaten der Alkali- und Erdalkalimetalle, die durch Wasser hydrolysiert werden, ist, daß die Umsetzung in Gegenwart eines tertiärenamins wie beispielsweise Trialkylamin in wasserfreien aber auch verdünnten wäßrigen Lösungen durchgeführt werden kann.

Besonders vorteilhaft kann für die Umesterung (e) das Destillat aus der Abtrennung der Leichtsieder oder das bei der Bildung der Polyalkoholformiate (Stufen (b), (c), (d)) abdestillierte Gemisch aus Wasser, Trialkylamin und Formaldehyd, gegebenenfalls nach vorheriger Aufkonzentrierung und Abtrennung des Formaldehyds zur Umesterung verwendet werden. Die in diesen Gemischen enthaltene Menge an Methanol wird somit einerseits zur Bildung von Methylformiat genutzt, andererseits wird Methanol auf diese Weise aus den Gemischen durch chemische Reaktion entfernt. Da sich Alkohole in der Synthesestufe negativ auswirken können, muß vor einer Rückführung des Trialkylamin/Wasser/Formaldehydgemisches in die Synthesestufe Methanol abgetrennt werden. Dies ist mit Hilfe der beschriebenen Umesterungsreaktion möglich, aber nicht durch einfache Destillation ohne Verluste an Trialkylamin zu erreichen.

Aus der Umesterungsstufe wird eine alkoholische Lösung des gewünschten Polyalkohols erhalten (Stufe (f)). Durch Variation der verwendeten Menge an alkoholischem Lösungsmittel kann im Falle von kristallinen Polyalkoholen das Produkt direkt durch Kristallisation gewonnen werden. Der als Lösungsmittel verwendete Alkohol und tertiäres Amin als Katalysator können in die Umesterung (z.B. Stufen (a) und (e)) rückgeführt werden. Ebenso kann im Falle von gut destillierbaren Polyalkoholen zuerst der leichtsiedende Alkohol und tertiäres Amin abdestilliert und rückgeführt werden. Anschließend kann

der Polyalkohol direkt gewonnen werden. Eine Neutralisation oder komplizierte Abtrennung des Umesterungskatalysators ist somit nicht erforderlich.

Vorzugsweise ist vorgesehen, daß in der Stufe (f) durch Trennung, vorzugsweise durch Destillation, der gewünschte Polyalkohol und ein Gemisch aus Alkohol und tertiärem Amin erhalten wird, das teilweise in Stufe (e) rückgeführt wird, und daß ein Teil dieses Gemisches aus Alkohol und tertiärem Amin in eine Stufe (g) überführt wird, in der abgetrenntes Material aus den Stufen (b) und (c) und dieser Teilstrom aus (f) in folgende drei Gemische getrennt werden, wobei die Trennung vorzugsweise destillativ durchgeführt wird:

1. ein Gemisch aus Alkohol/tertiärem Amin, das zumindest teilweise in Stufe (e) geführt wird,
2. ein Gemisch aus Wasser/tertiärem Amin/Formaldehyd, das zumindest teilweise in Stufe (a) geführt wird, und
3. eine mit Mittelsiedern angereicherte wäßrige Lösung.

Beispielhaft werden im folgenden zwei vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyalkoholen aus Alkanalen bzw. Ketonen und Formaldehyd unter Trialkylamin-Katalyse schematisch anhand der Verfahrensschemata gemäß Fig. 1 und Fig. 2 erläutert, wie sie z.B. bei der Herstellung von 1,1,1-Trimethylolpropan und Formaldehyd oder z.B. von Pentaerythrit aus Acetaldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von z.B. Trimethylamin oder Triethylamin vorzugsweise angewandt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Ausgestaltungen im folgenden allein am Beispiel der Umsetzung von Alkanalen mit Formaldehyd geschildert.

In der Zeichnung zeigen Fig. 1 und Fig. 2 Verfahrensschemata des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im Verfahren gemäß Fig. 1 werden Formaldehyd und das betreffende Alkal  
5 nal über die Leitungen 1 bzw. 2 in den Reaktor 3, der vorteilhaft eine  
Rührkessel-Kaskade ist, geleitet und dort mit über Leitung 4 rückgeführtem  
wäßrigem Formaldehyd, der gegebenenfalls noch geringe Mengen Trialkyla-  
min enthalten kann, ergänzt sowie über Leitung 5 mit einer rückgeführten  
wäßrigen Lösung des Trialkylaminkatalysators versetzt. Bei der Umsetzung  
10 im Reaktor 3 bildet sich der in  $\alpha$ -Position zur Aldehydgruppe je nach ver-  
wendetem Ausgangsmaterial bis- oder tris-hydroxymethyl-substituierte Alde-  
hyd, der noch im Reaktor 3 mit weiterem Formaldehyd in einer gekreuzten  
Cannizzaro-Reaktion zur entsprechenden Tris- oder Tetrahydroxymethyl-Ver-  
bindung - in dieser Anmeldung auch als Trismethylolverbindung bezeichnet  
15 (im folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur von der Trimethy-  
lolverbindung gesprochen) - abreagiert, wobei der Formaldehyd in Ameisen-  
säure umgewandelt wird und mit dem Trialkylamin-Katalysator Trialkylam-  
moniumformiatsalze bildet. Der Austrag aus Reaktor 3 wird über Leitung 6  
dem mittleren Teil einer Destillationskolonne 7 zugeführt, die vorteilhaft mit  
20 einem Umlaufverdampfer ausgestattet sein kann, worin leichtsiedende Be-  
standteile des Austrags aus Reaktor 3, wie Wasser, Formaldehyd, das Trial-  
kylamin und bei der Umsetzung in Reaktor 3 durch Cannizzaro-Reaktion  
entstandenes Methanol, über Kopf von den höhersiedenden Bestandteilen des  
Austrags aus Reaktor 3, wie dem 1,1,1-Trimethylolalkan und Trimethylolal-  
25 kanameisensäureestern - letztere werden in der Destillationskolonne durch  
Reaktion des Trialkylammoniumformiat-Salzes mit dem 1,1,1-Trimethylolalkan  
gebildet, wobei der Trialkylamin-Katalysator wieder freigesetzt wird - abdes-  
tilliert werden. Vorteilhaft kann der Austrag aus Reaktor 3 vor Einleitung  
in die Kolonne 7 eingeeengt werden, beispielsweise in einem nicht in Fig.  
30 1 eingezeichneten Dünnschicht- oder Fallfilmverdampfer.



Die in Kolonne 7 abgetrennten leichtsiedenden Bestandteile des Austrags aus Reaktor 3 werden über Leitung 8 einer weiteren Kolonne 9 zugeführt, wo sie destillativ in drei Fraktionen aufgetrennt werden, nämlich a) eine relativ niedrigsiedende Fraktion, die im wesentlichen aus dem Trialkylamin, Methanol und Wasser besteht und über Leitung 10, gegebenenfalls nach Ergänzung  
5 mit einem weiteres Trialkylamin, Wasser und Methanol enthaltenden Rückführstrom aus Leitung 13, dem unteren Teil einer weiteren Kolonne 11 zugeführt wird, b) eine mittelsiedende, im wesentlichen aus Wasser und nicht umgesetztem Formaldehyd bestehende Fraktion, die noch geringe Mengen des  
10 Trialkylamins enthalten kann und über Leitung 4 in den Reaktor 3 zurückgeleitet wird, und c) eine mit Nebenprodukten, wie Ethylacrolein, angereicherte hochsiedende, wäßrige Fraktion, welche über Leitung 12 aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

15 Der hochsiedende, das 1,1,1-Trimethylolalkan und den Ameisensäureester des 1,1,1-Trimethylolalkans enthaltende Sumpfaustrag aus Kolonne 7 wird über Leitung 14 in den mittleren Teil der Kolonne 11 gepumpt. Da das 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester höher siedend als das im unteren Teil der Kolonne 11 über Leitung 10 bzw. Leitung 13 zugeführte Gemisch aus Trialkylamin, Methanol und Wasser - das Gemisch aus Leitung  
20 13 kann der Kolonne 11 über einen separaten, in Fig. 1 nicht eingezeichneten Einlaß oder nach vorheriger Vereinigung mit dem Strom in Leitung 10 zugeführt werden - und das zusätzlich über Leitung 15 in den unteren Teil der Kolonne 11 eingebrachte Methanol, kommen die relativ hoch siedenden  
25 Verbindungen 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester in Kolonne 11 mit den bei niedrigerer Temperatur siedenden Komponenten des in den unteren Teil der Kolonne eingeleiteten Trialkylamin/Methanol/Wasser-Gemisches in intensiven Kontakt, wobei der Ameisensäureester des 1,1,1-Trimethylolalkans vollständig mit dem bezüglich des Ameisensäureesters in  
30 überschüssiger Menge in der Kolonne 11 vorhandenen Methanol zu 1,1,1-

Trimethylolalkan und dem sehr niedrig siedenden Methylformiat umgeestert wird. Das Methylformiat wird am Kopf der Kolonne 11 über Leitung 16 aus dem Verfahren ausgeschleust und der weiteren Verwendung, beispielsweise der Herstellung von Ameisensäure oder Formamid, zugeführt.

5

Das von niedrigsiedendem Methylformiat befreite Umesterungsgemisch der Kolonne 11, das im wesentlichen aus dem Trialkylamin, überschüssigem Methanol, Wasser und dem 1,1,1-Trimethylolalkan besteht, wird im Sumpf der Kolonne 11 abgezogen und über Leitung 17 in den mittleren Teil der Kolonne 18 geleitet, in der dieses Gemisch in vier Fraktionen aufgetrennt wird, nämlich a) ein relativ niedrig siedendes, im wesentlichen aus Trialkylamin, Wasser und Methanol bestehendes Gemisch, das am Kopf der Kolonne 18 abgezogen und über Leitung 13 wieder in die Kolonne 11 zurückgeführt wird, b) ein im wesentlichen aus Trialkylamin und Wasser bestehendes Gemisch, das im oberen Teil der Kolonne abgeführt und über Leitung 5 in den Reaktor 3 zurückgeleitet wird, c) eine im wesentlichen aus dem 1,1,1-Trimethylolalkan bestehende Fraktion, die im unteren Teil der Kolonne 18 abgetrennt und über Leitung 19 z.B. dem Tanklager zugeführt wird, und d) ein aus hochsiedenden Nebenprodukten bestehendes Gemisch, das am Sumpf der Kolonne 18 abgezogen und zur Abtrennung von den Hochsiedern einer weiteren, in Fig. 1 nicht eingezeichneten Destillationskolonne zugeführt werden.

Somit ist der Kreislauf der Verfahrensausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Fig. 1 geschlossen. Zum Ausgleich von Verlusten an Trialkylamin im Zuge des Verfahrens wird dieses durch Zuführung frischen Trialkylamins, vorzugsweise durch dessen Zugabe in den Reaktor 3 über einen nicht in Fig. 1 eingezeichneten Zulauf, ersetzt.

25

In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von 1,1,1-Trimethylolalkanen aus Alkylalkanalen und Formaldehyd, wie sie schematisch in Fig. 2 dargestellt ist, wird dem Reaktor 21 über Leitung 22 wäßrige Formaldehydlösung, über Leitung 23 das Alkanal und über Leitung 24 ein rückgeführtes Trialkylamin/Formaldehyd/-Wasser-Gemisch zugeführt. Bei Bedarf kann über einen nicht in Fig. 2 eingezeichneten Zulauf im Zuge des Verfahrens verbrauchtes Trialkylamin durch frisches Trialkylamin ersetzt werden.

Bei der Umsetzung im Reaktor 21, der im wesentlichen gleich dem Reaktor 3 von Fig. 1 ausgestaltet ist, bildet sich ein Produktgemisch von im wesentlichen gleicher Zusammensetzung wie in Reaktor 3, das über Leitung 25, gegebenenfalls nach vorheriger Einengung z.B. in einem nicht eingezeichneten Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer, dem mittleren Teil der Kolonne 26 zugeleitet, die praktisch der Kolonne 7 in Fig. 1 entspricht, wo der Austrag aus Reaktor 21, wie bei der Verfahrensbeschreibung zu Fig. 1 beschrieben, verestert und in eine leichtersiedende, im wesentlichen aus Trialkylamin, Methanol, Formaldehyd und Wasser bestehende Fraktion, die am Kopf der Kolonne 26 abgezogen und über Leitung 27 einer weiteren Kolonne 28 zugeführt wird und in eine höhersiedende, im wesentlichen aus dem 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester bestehenden Sumpffraktion, aufgetrennt wird.

Das in Leitung 27 der Kolonne 28 zugeführte Gemisch wird zweckmäßigerweise vor seiner Einleitung in Kolonne 28 mit einem über Leitung 29 rückgeführten, im wesentlichen aus Trialkylamin und Methanol zusammengesetzten Gemisch, das alternativ aber auch über einen separaten, in Fig. 2 nicht eingezeichneten Zulauf in die Kolonne 28 gegeben werden kann, vereinigt.

Im Unterschied zur Destillationsweise in Kolonne 9 in der Verfahrensausgestaltung gemäß Fig. 1 wird das der Kolonne 28 aufgegebene Gemisch dergestalt in drei Fraktionen aufgetrennt, daß a) am Kopf der Kolonne eine relativ niedrig siedende Fraktion, die im wesentlichen aus Trialkylamin und Methanol zusammengesetzt ist und praktisch kein Wasser mehr enthält, abgezogen und über Leitung 30 dem unteren Teil einer weiteren Kolonne 31 zugeführt wird, b) im oberen Teil der Kolonne 28 eine Fraktion, die im wesentlichen aus einem Gemisch der Komponenten Trialkylamin, Formaldehyd und Wasser besteht, geschnitten wird, die über Leitung 24 in den Reaktor 21 zurückgeleitet wird, und c) eine mit Nebenprodukten, wie Ethylacrolein, angereicherte höhersiedende, wäßrige Fraktion über Leitung 32 aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

Der hochsiedende, im wesentlichen aus dem 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester bestehende Sumpfaustrag aus Kolonne 26 wird über Leitung 33 in den mittleren Teil der Kolonne 31 gepumpt. Da das 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester höher siedend als das im unteren Teil der Kolonne 31 über Leitung 30 bzw. Leitung 34 zugeführte Gemisch aus Trialkylamin und Methanol - das Gemisch aus Leitung 34 kann der Kolonne 31 über einen separaten, in Fig. 2 nicht eingezeichneten Zulauf oder zweckmäßigerweise nach vorheriger Vereinigung mit dem Strom in Leitung 30 zugeführt werden - und das zusätzlich über Leitung 35 in den unteren Teil der Kolonne 31 eingebrachte Methanol, kommen die relativ hochsiedenden Verbindungen 1,1,1-Trimethylolalkan und dessen Ameisensäureester in Kolonne 31 mit den Komponenten des bei niedriger Temperatur siedenden, in den unteren Teil der Kolonne 31 eingeleiteten Trialkylamin/Methanol-Gemisches in innigen Kontakt, wobei der Ameisensäureester des 1,1,1-Trimethylolalkans praktisch quantitativ mit dem bezüglich des Ameisensäureesters in überschüssiger Menge in der Kolonne 31 vorhandenen Methanol zu 1,1,1-Trimethylolalkan und dem sehr niedrig siedenden Methylformiat umgee-

stert wird. Das Methylformiat wird am Kopf der Kolonne 31 über Leitung 36 aus dem Verfahren ausgeschleust.

Das vom niedrigsiedenden Methylformiat befreite Umesterungsgemisch der  
5 Kolonne 31, das im wesentlichen aus dem Trialkylamin, überschüssigem  
Methanol und dem 1,1,1-Trimethylolalkan zusammengesetzt ist, wird im  
Sumpf der Kolonne 31 abgezogen und über Leitung 37 in den mittleren Teil  
der Kolonne 38 geleitet, in der dieses Gemisch in drei Fraktionen aufge-  
trennt wird, nämlich a) ein relativ niedrig siedendes, im wesentlichen aus  
10 Methanol und Trialkylamin bestehendes Gemisch, das am Kopf der Kolonne  
38 abgezogen und das nach Abtrennung eines Teilstroms durch Leitung 34,  
über die Leitungen 29 und 27 in die Kolonne 28 zurückgeführt wird, b)  
eine im wesentlichen aus dem 1,1,1-Trimethylolalkan bestehende Fraktion,  
die im unteren Teil der Kolonne 38 abgetrennt und über Leitung 39 z.B.  
15 dem Tanklager zugeführt wird, und c) ein aus hochsiedenden Nebenproduk-  
ten bestehendes Gemisch, das am Sumpf der Kolonne 38 über Leitung 40  
aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

Der aus Leitung 29 in Leitung 34 abgezweigte Methanol- und Trialkylamin-  
20 haltige Teilstrom wird zweckmäßigerweise mit dem Methanol-Trialkylamin-  
Strom in Leitung 30 vereinigt und mit diesem, wie beschrieben, der Kolon-  
ne 31 zugeführt. Die Menge des über Leitungen 34 und 30 in die Umeste-  
rungskolonne zurückgeführten Teilstroms wird selbstverständlich so eingere-  
gelt, daß sich in der Anlage ein stationäres Gleichgewicht, entsprechend den  
25 angewandten, im vorausgehenden Teil der Beschreibung spezifizierten Reak-  
tions- und Destillationsbedingungen, einstellt.

## BEISPIEL 1

Man leitet in eine kontinuierlich betriebene Reaktorkaskade aus drei hintereinandergeschalteten Kolben mit Rührer (Reaktionsvolumen jeweils 300 ml) stündlich 32,1 ml Triethylamin (1,5 Mol), 13,84 ml n-Butyraldehyd (1 Mol) und 134,2 ml Formaldehyd (15%ig, 4,5 Mol). Die Rührkolben werden folgendermaßen temperiert: Kolben 1 = 42°C; Kolben 2 = 60°C, Kolben 3 = 78°C. Die GC-analytisch bestimmte Rohausbeute beträgt 89% TMP (Trimethylolpropan), der Ameisensäuregehalt liegt bei 5,2%.

10

Beispiele 2-9 in Tabelle 1 wurden bei gleicher Temperaturführung mit verschiedenen Konzentrationen der Einsatzstoffe analog Beispiel 1 durchgeführt.

## BEISPIEL 10

15

Der Rohaustrag aus Beispiel 1 wird zur Abtrennung der Leichtsieder und Wasser in einen Fallfilmverdampfer, der auf 150°C temperiert ist, bei Raumdruck gepumpt. Der Zulauf beträgt 120 ml/h, der Sumpfablauf beträgt 43 g/h, die Destillatmenge beträgt 80 g/h. Das Destillat ist zweiphasig; Destillatzusammensetzung: Wasser 87%, Triethylamin 8,5%, Formaldehyd 3,5%, Methanol 1%.

20

## BEISPIELE 11 BIS 14

Es wird wie in Beispiel 10 vorgegangen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

25

## BEISPIEL 15

Ein Gemisch aus Wasser (21%), Ameisensäure (12%), Triethylamin (27%),  
TMP (37%) und Formaldehyd (1%) wird auf den 8ten Boden einer 10-bödi-  
5 gen Glockenbodenkolonne ( $V = 300$  ml) gepumpt (Zulauf 214 ml/h), die  
bei einem Kopfdruck von 63 mbar und einer Sumpftemperatur von  $194^{\circ}\text{C}$   
betrieben wird. Der Sumpfablauf wird mit einem Umlaufverdampfer (Reak-  
tionsvolumen = 150 ml) beheizt, aus dem kontinuierlich 100 g/h TMP-For-  
miate abgepumpt werden. Das Kondensat ist zweiphasig.

10

## BEISPIELE 16 BIS 18

Es wird im Prinzip wie in Beispiel 15 gearbeitet. Die Abwandlungen und  
Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

15

## BEISPIEL 19

Der Sumpfablauf aus Beispiel 10 (Wasser 12,5%, Ameisensäure 13,5%, Tri-  
ethylamin 35%, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanhalbformale 30%,  
20 Dimer-TMP 3%, Bis-TMP-Formaldehyd-acetal 4%, Rest (Hoch- und Mittel-  
sieder) 2%) wird auf den 8ten Boden einer 10-bödiigen Glockenbodenkolonne  
( $V = 300$  ml) gepumpt (Zulauf 150 ml/h), die bei einem Kopfdruck von  
32 mbar und einer Sumpftemperatur von  $194^{\circ}\text{C}$  betrieben wird. Der Sumpf-  
ablauf wird mit einem Umlaufverdampfer (Reaktionsvolumen = 150 ml) be-  
25 heizt, aus dem kontinuierlich 62 g/h TMP-Formiate abgepumpt werden. Das  
Kondensat (87g) ist zweiphasig;

Destillatzusammensetzung: Wasser (55%), Formaldehyd (5,2%), Triethylamin  
(36,5%), Mittelsieder (3,3%).

Sumpfzusammensetzung: TMP (29%), TMP-monoformiat (30%), TMP-difor-  
30 miat (25%), TMP-triformiat (5%), Hochsieder (11%), u.A. Di-TMP und Di-

TMP-formiate, Formaldehyd-bis(TMP)acetal und Formaldehyd-bis(TMP)acetal-formiate.

#### BEISPIEL 20

5

Ein Gemisch aus TMP, TMP-monoformiat, TMP-diformiat und TMP-triformiat (37/42/19/2) wird zusammen mit 1 Gew % Natriummethanolat auf den 6ten Boden einer 10bödigen Glockenbodenkolonne ( $V = 360$  ml) gepumpt (133 ml/h). Über den Sumpfkolben (Reaktionsvolumen = 360 ml) wird kontinuierlich 111 ml/h Methanol zudosiert. Über eine Pumpe werden 180 ml/h  
10 Reaktionsgemisch aus dem Sumpf entfernt, am Kolonnenkopf werden 53 ml/h Destillat gewonnen. Die Zusammensetzung der Austräge sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Beispiel 21 und 22 wurden analog durchgeführt.

#### 15 BEISPIELE 23 UND 25

Es wird im Prinzip wie in Beispiel 20 gearbeitet, mit der Ausnahme jedoch, daß anstelle von Natriummethanolat Triethylamin zugegeben wird Tabelle 4 zeigt die Arbeitsbedingungen und Ergebnisse.

20

#### BEISPIEL 26

176 g des Sumpfablaufs aus Beispiel 19 werden mit 300 g Methanol und 9 g Triethylamin in einem 1 l Rührkolben 30 Minuten bei 40°C gerührt.  
25 Anschließend wird über eine kurze Kolonne zuerst Methylformiat, dann Methanol und Triethylamin abdestilliert. Danach werden in derselben Apparatur bei einem Vakuum von 2 mbar folgende Fraktionen erhalten:



I	Sdp. 120-136°C	4g	80%TMP (GC)
II	Sdp. 140-160°C	124g	99,3%TMP (GC)
III	Sdp. 218-225°C	20g	14% TMP, 86% Di-TMP und TMP FA TMP
5 IV	Rückstand	2g	

Fraktion II weist eine OH-Zahl von 1232 auf. Die Ausbeute an TMP bezüglich n-Butyraldehyd beträgt über alle Reaktionsstufen (Beispiel 1, Beispiel 10, Beispiel 19) 87,8%.

10

#### BEISPIEL 27

2167 g Rohaustrag aus Beispiel 1 werden wie im Beispiel 10 über einem Fallfilmverdampfer entwässert und zusammen mit überschüssigem Formaldehyd und überschüssigem Triethylamin abgetrennt. Destillat: 1390 g, Sumpf: 774 g.

15

In einem 1l Kolben werden obige 774 g Sumpfablauf erhitzt und Leichtsieder über einer Vigreuxkolonne abdestilliert. Die Temperatur wird von 140°C auf 180°C erhöht. Zuletzt wird ein Vakuum von 300 mbar angelegt. Destillat: 411 g, Sumpf: 351 g.

20

Das erhaltene Formiatgemisch (351g) wird in der selben Apparatur mit 238g Methanol und 1,8 g Natriummethanolat versetzt und bei Normaldruck werden 295 g eines Gemisches aus Methylformiat und Methanol abdestilliert. Eine anschließend durchgeführte Destillation ergibt folgende Fraktionen:

25

I	Sdp. <sub>4</sub> 110-125°C	2,4g	80% TMP (GC)
II	Sdp. <sub>4</sub> 148-160°C	227,3g	99,3% TMP (GC)
30 III	Rückstand	65,4g	

Die TMP-Ausbeute über alle Aufarbeitungsstufen (bzgl. n-Butyraldehyd) beträgt 87,9% (91% mit TMP im Rückstand).

#### BEISPIEL 28

5

Man leitet in eine kontinuierlich betriebene Reaktionskaskade aus drei hintereinandergeschalteten Kolben mit Rührer (Reaktionsvolumen jeweils 300 ml) stündlich 32,4 ml Triethylamin (1,5 Mol), 11,1 ml n-Propanal (1 Mol) und 147 ml Formaldehyd (15%ig, 4,5 Mol). Die Rührkolben werden folgendermaßen temperiert: Kolben 1 = 42°C, Kolben 2 = 60°C, Kolben 3 = 78°C.

3800 g des so erhaltenen Austrags werden am Rotationsverdampfer bis auf 1010 g eingeeengt. Anschließend wird der Rückstand allmählich auf 180°C bei Normaldruck erhitzt und zuletzt bei dieser Temperatur ein Vakuum von 300 mbar angelegt. Wasser, Formaldehyd und Triethylamin werden über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand wird mit 400 ml Methanol versetzt, und es werden 40 g Triethylamin hinzugegeben. Anschließend werden Methylformiat, Methanol und Triethylamin abdestilliert. Die verbleibende methanolische Lösung wird bis zu einem 50%igen Gewichtsanteil an Trimethylolethan aufkonzentriert. Durch Zugabe von Methylisobutylketon fällt Trimethylolethan aus, aus der Mutterlauge wird durch weiteres Aufkonzentrieren noch zweimal Trimethylolbutan ausgefällt; insgesamt werden 342 g Trimethylolethan erhalten. Die Ausbeute (bzgl. n-Propanal) beträgt 75%.

25

#### BEISPIEL 29

Man leitet in eine kontinuierlich betriebene Reaktionskaskade aus drei hintereinandergeschalteten Kolben mit Rührer (Reaktionsvolumen jeweils 300 ml) stündlich 31,6 ml Triethylamin (1,5 Mol), 15,5 ml n-Pentanal (1 Mol) und

30

143 ml Formaldehyd (15%ig, 4,5 Mol). Die Rührkolben werden folgendermaßen temperiert: Kolben 1 = 42°C, Kolben 2 = 70°C, Kolben 3 = 78°C.

- 5 3845 g des so erhaltenen Austrags werden am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird der Rückstand wie im Beispiel 28 erhitzt, wobei Wasser, Formaldehyd und Triethylamin über eine Vigreuxkolonne abdestilliert werden. Der Rückstand wird mit 400 ml Methanol versetzt und 40 g Triethylamin hinzugegeben. Anschließend werden Methylformiat, Methanol und  
 10 Triethylamin abdestilliert. Die verbleibende Lösung wird durch Destillation in 3 Fraktionen aufgetrennt.

I	Vorlauf	21 g	30% Trimethylolbutan (GC)
II	Sdp. <sub>1</sub> 155-160°C	283 g	98% Trimethylolbutan (GC)
15 III	Sdp. <sub>2</sub> 195-198°C	125 g	7,4% Trimethylolbutan; 74% Formaldehyd-bis(TMB)-acetal

- Die Ausbeute an Trimethylolbutan (TMB) bzgl. n-Pentanal beträgt 58%, die  
 20 Ausbeute an Formaldehyd-bis(TMB)-acetal beträgt 19%.

#### BEISPIEL 30

- Man leitet in eine kontinuierlich betriebene Reaktionskaskade aus drei hinter-  
 25 einandergeschalteten Kolben mit Rührer (Reaktionsvolumen jeweils 300 ml) stündlich 27,6 ml Triethylamin (1,5 Mol), 45,2 ml wäßrigen Acetaldehyd (13,8%ig, 1 Mol) und 115,2 ml Formaldehyd (20%ig, 5,5 Mol). Die Rührkolben werden folgendermaßen temperiert: Kolben 1 = 27°C, Kolben 2 = 30°C, Kolben 3 = 40°C.

4376 g des so erhaltenen Austrags werden am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird der Rückstand allmählich auf 180°C bei Normaldruck erhitzt und zuletzt bei dieser Temperatur ein Vakuum von 300 mbar angelegt. Wasser, Formaldehyd und Triethylamin und Mittelsieder werden  
5 über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand wird auf 60°C abgekühlt und mit 400 ml Methanol versetzt. Nach Zugabe von 40 g Triethylamin werden Methylformiat, Methanol und Triethylamin abdestilliert. Aus der verbleibenden methanolischen Lösung fällt bereits Pentaerythrit aus, das über einen Büchnertrichter abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird von Methanol befreit und mit Aceton versetzt. Dabei wird weiteres Pentaerythrit erhalten.  
10 Insgesamt werden 283 g erhalten. Die Ausbeute (bzgl. Acetaldehyd) beträgt 61%.

#### BEISPIEL 31

15

In einem Dreihalskolben werden 31 ml Cyclohexanon (0,3 Mol) und 165 ml 30%iger Formaldehyd (1,5 Mol) vorgelegt. Dazu tropft man 62 ml Triethylamin (0,45 Mol), worauf Erwärmung auf 60°C eintritt. Es wird noch weitere 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Umsatz bezüglich Cyclohexanon  
20 beträgt 90%. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend bei 180°C erhitzt, um nicht umgesetztes Cyclohexanon, Wasser, Triethylamin und Formaldehyd abzudestillieren. Zuletzt wird bei 180°C ein Vakuum von 300 mbar angelegt.

25 Der Rückstand von 70 g wird in 100 ml Methanol aufgenommen und mit 7 g Triethylamin versetzt. Anschließend wird gemeinsam ein Gemisch aus Methylformiat, Methanol und Triethylamin abdestilliert. Es verbleiben 150 ml methanolische Lösung, aus der bereits 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-cyclohexanol beim Abkühlen ausfällt. Die verbleibende Lösung wird vom  
30 restlichen Methanol am Rotationsverdampfer befreit und aus dem Rückstand

wird mit Aceton weiteres 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-cyclohexanol ausgefällt. Insgesamt werden 30 g erhalten.

Ausbeute: 61% bezogen auf umgesetztes Cyclohexanon.

- 5 In den folgenden Tabellen sind Einzelheiten und Ergebnisse aus den vorherigen Beispielen zusammengestellt.

Tabelle 1

10

Umsetzung von n-Butyraldehyd (nBA), wäßriger Formaldehyd (FA) und Triethylamin (TEA) in einer Reaktorkaskade aus drei Kolben (K1, K2 und K3)

15

Bsp.	Molverhältnisse				VWZ***) (h)	Temperatur*)			GC-Analyse (Gew.-%)**)		
	FA	nBA	TE A	H <sub>2</sub> O		K1	K2	K3	TMP	Di-TMP	TMP/ FA/TMP
1	4,5	1	1,5	42,5	5	42	60	78	89,2	6,5	3
2	4,5	1	1,5	42,5	4	42	60	78	85,5	nicht bestimmt	3
3	4,5	1	1,5	42,5	3	42	60	78	82	nicht bestimmt	3
4	3,5	1	2	33	5	42	60	78	81,5	nicht bestimmt	3
5	4	1	1,5	26,6	5	42	60	78	83	7,5	2
6	5	1	1,5	26,6	5	42	60	78	83	5	5,6
7	6	1	2,5	26,6	5	42	60	78	83	2,3	6,2
8	6	1	1,5	52	5	42	60	78	90	4	5
9	4	1	2	37,7	5	42	60	78	85	8,4	3,8

20

25

\*) jeweilige Temperatur (°C) in Kolben 1-3

\*\*) GC-Bestimmung nach Silylierung der Austräge mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid mit internem Standard

TMP/FA/TMP: Formaldehyd-bis(TMP)-acetal

30

Di-TMP: Dimere Ether des TMP

TMP: Trimethyloopropan

\*\*\* Verweilzeit in Stunden

Tabelle 2

Abtrennung von Leichtsiedern (Triethylamin, Wasser, Methanol,  
Formaldehyd) in einem Fallfilmverdampfer bei Normaldruck

Bsp.	Temp. (°C)	Zulauf (ml/h)	Destillat (g/h)	Sumpf (g/h)	HCOOH* <sup>1</sup> (%)	H <sub>2</sub> O** <sup>1</sup> (%)
10	150	120	80	43	13,5	12
11	130	250	83	167	8,4	52
12	150	250** *)	114	140	13,8	20
13	180	120	88	33	12,8	13
14	170	90	65	25	12,2	14

\*) Titrimetrische Bestimmung

\*\*) Titrimetrische Bestimmung (nach Karl Fischer)

\*\*\* Zulauf ist Sumpfablauf aus Beispiel 11

Tabelle 3

Veresterung von TMP-Rohausträgen in einer  
10-bödigem Glockenbodenkolonne  
Zulauf 8ter Boden, Beheizung mit Umlaufverdampfer

Bsp.	Temperatur (°C)				Druck (mbar)	Zulauf (ml/h)	Sumpf (ml/h)	HCOOH- Umsatz* <sup>1</sup>
	Sumpf	Boden 3	Boden 5	Kopf				
15	193	178	78	39	63	214	100	98,8
16	188	155	48	44	114	214	100	97
17	193	178	52	38	63	120	52	98,7
18	196	191	110	35	35	150	66	99,5
19** )	194	180	112	32	32	150	62	99,5

\*) Titrimetrische Bestimmung

\*\*) Zulauf aus Sumpfablauf (Beispiel 10)

**Tabelle 4**  
**Glockenbodenkolonne (10 Böden)**

Volumen: Kolonne (360 ml) + Kolben (340 ml) = 700 ml

Zulauf 1: Gemisch aus TMP (37%), TMPmono- (42%), TMPdi- (19%) und TMPtriformat (2%)  
 $H_2O = 0,09\%$   
 $HCOOH = 0,1\%$

	Beispiel			Beispiel		
	20	21	22	23	24	25
Zulauf 1 TMP/Tmp-Formiate	ml/h g/h Mol/h über Boden	133 153 0,94 6	170 196 1,2 6	160 184 1,14 10	255 292 1,8 10	141 162 1 10
Katalysator Menge	Gew.-%	NaOMe 0,25%	NaOMe 0,125%	NET3**1 5%	-	-
Zulauf 2 MeOH	ml/h g/h Mol/h über Boden	111 88 2,7 Sumpf	74 58 1,8 Sumpf	133 105 3,28 Sumpf	- - - -	- - - -
Zulauf 2a MeOH/NET3/H <sub>2</sub> O	ml/h g/h Mol MeOH/h Mol NET3/h Mol H <sub>2</sub> O/h über Boden MeOH/NET3/H <sub>2</sub> O	- - - - - -	- - - - - -	- - - - - -	129 103 1,9 0,32 0,44 2	88 71 1,3 0,22 0,31 2
Zusammensetzung					60/32/8	60/32/8
Katalysator Menge	Gew.-%	-	-	-	NET3 22%	NET3 22%

10

15

20

25

		Beispiel			Beispiel		
		20	21	22	23	24	25
mittl. Verweilzeit	(h)	2,3	2,3	2,3	2,4	1,8	3
Temperatur (°C)	Sumpf	68	72	82	73	84,5	83
	Boden 6	63	61	61	67	41	60
	Boden 8	62	51	56	58	38	38
	Boden 10	32	32	32	33	31	30
	Siedegrenze	35	34,5	34,5	35	31	31
Sumpfaustrag	ml/h	235	180	195	230	- a)	- b)
Umsatz	(bez. Formiat)	100	100	99,6	99,9	98	100
Destillat Zusammensetzung	(ml/h)	60	53,5	57	54	-	-
	MeFO <sup>a)</sup>	85,3	88	86	83	98,8	94,4
	MeOH	14,2	12	14	11	0,9	3,9
	NEt3 <sup>a)</sup>	-	-	-	6	0,25	1,7
	H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,05	Spur

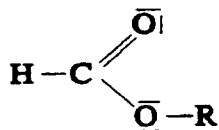
a) Zusammensetzung (GC-Flächen%) MeOH 5,1; NEt3 20; TMP 72,5; TMP-Formiat 1,5  
b) Zusammensetzung (GC-Flächen%) MeOH 7,1; NEt3 26; TMP 65,4; TMP-Formiat -

a) MeFo = Methylformiat  
a) NEt3 = Triethylamin



### Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung eines Polyalkoholprodukts durch Umsetzung eines Alkanals oder Ketons mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart von tertiärem Amin, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung temperaturkaskadiert mit steigender Temperatur, vorzugsweise mit einer zwei- bzw. dreistufigen Temperaturkaskade, besonders bevorzugt im Bereich von 20-90°C, und während einer Dauer von 0,5-24 Stunden, insbesondere 1-6 Stunden, durchgeführt wird.
- 10
2. Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyalkoholformiat mit einem Alkohol der Formel ROH in Gegenwart eines tertiärenamins, vorzugsweise Trialkylamin, als Umesterungskatalysator zu einem Polyalkohol und einem Formiat der Formel
- 15



25

umgeestert wird, wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest, mit 1 - 6, besonders bevorzugt 1 - 2 C-Atomen, bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyalkoholen, welches die Stufen umfaßt:
- 30

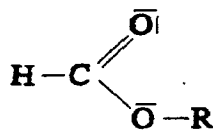
(a) Umsetzung eines Alkanals oder Ketons mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart eines tertiärenamins zu einem Formiate enthaltenden Polyalkoholproduktgemisch,

(b) Abtrennung von Wasser, überschüssigem tertiärem Amin, überschüssigem Formaldehyd,

(c) Erhitzen des verbliebenen Gemisches von (b) unter Abtrennung von weiterem Formaldehyd und tertiärem Amin und Bildung von Polyalkoholformiaten,

(d) Überführung von abgetrenntem tertiärem Amin aus der Stufe (b) und/oder der Stufe (c) in die Synthesestufe (a) und/oder in die folgende Umesterungsstufe (e),

(e) Umesterung von erhaltenen Polyalkoholformiaten aus der Stufe (c) mit einem Alkohol der Formel ROH in Gegenwart eines Umesterungskatalysators zu Polyalkoholen und Formiaten der Formel



wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 1-6, besonders bevorzugt 1-2 C-Atomen, bedeutet,

(f) Gewinnung von Polyalkoholen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Umesterungskatalysator ein tertiäres Amin ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Reaktionskomponenten bezogen auf 1 Mol Alkanal bzw. Keton im Bereich von 0,5-10, bevorzugt 2,5-6 Mol Formaldehyd und 0,6-5 Mol, bevorzugt 0,8-2 Mol tertiärem Amin liegt.
- 5
6. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem auf Anspruch 3 rückbezogenen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (a) temperaturkaskadiert mit steigender Temperatur, vorzugsweise mit einer zwei- bzw. dreistufigen Temperaturkaskade, besonders bevorzugt im Bereich von  
10 20°C-90°C, und während einer Dauer von 0,5-24 Stunden, insbesondere 1-6 Stunden, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturkaskadierung in einer dreistufigen Reaktorkaskade bei Temperaturen von 20-40°C/40-70°C/70-90°C, vorzugsweise bei Temperaturen von  
15 etwa 40°C/60°C/80°C, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in Gegenwart eines Trialkylamins als Umesterungskatalysator durchgeführt wird, wobei die Menge des eingesetzten Trialkylamins im Bereich von 0,01-75 Mol%, vorzugsweise im Bereich von  
20 1-50 Mol%, bezogen auf 1 Mol Formiat des Polyalkoholformiats als 100 Mol%, liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 3 oder einen auf Anspruch 3 rückbezogenen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Stufe (g) das abgetrennte Material aus den Stufen (c) und (b) in die folgenden Gemische getrennt wird, wobei die Trennung vorzugsweise destillativ durchgeführt wird:
- 25
- 30

1. ein Gemisch aus Alkohol/tertiärem Amin/Wasser, das zumindest teilweise in Stufe (e) geführt wird,
  - 5 2. ein Gemisch aus Wasser und Formaldehyd, das zumindest teilweise in Stufe (a) geführt wird, und
  3. eine mit Mittelsiedern angereicherte wäßrige Lösung.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem auf Anspruch 3 rückbezogenen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren ohne Hydrierung des Produktgemisches der Stufe (a) durchgeführt wird.

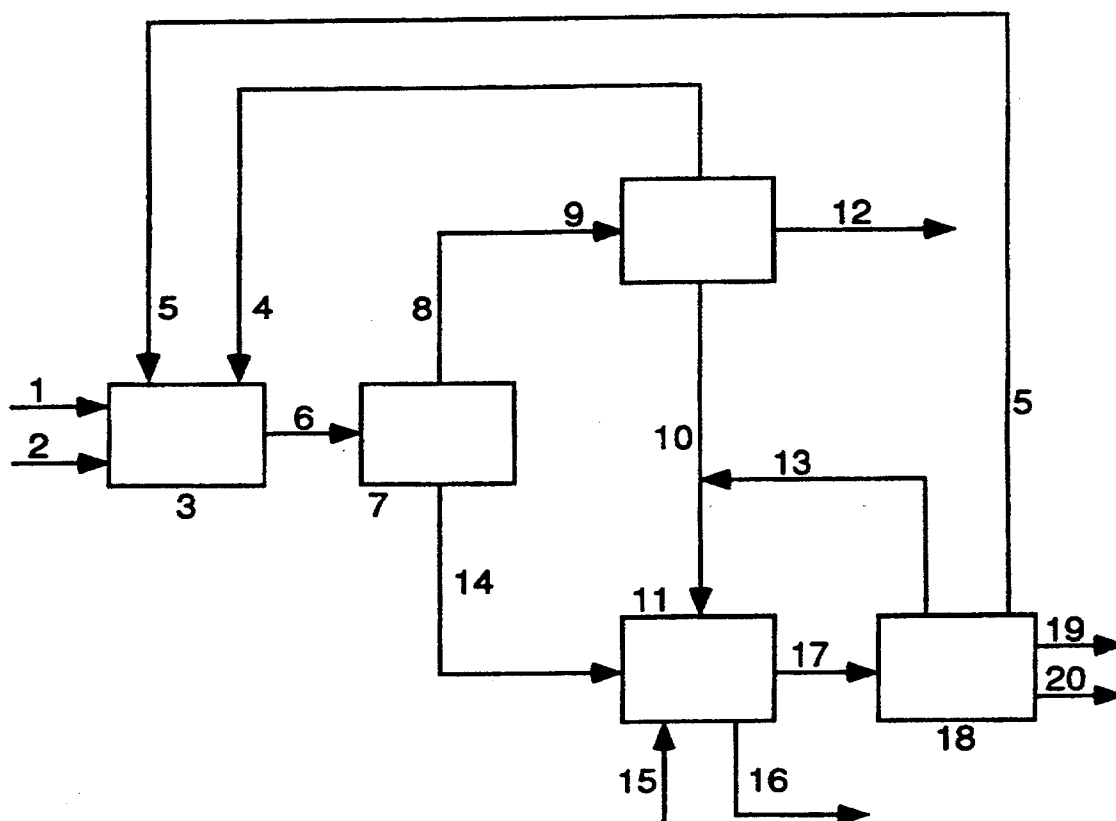


FIG.1

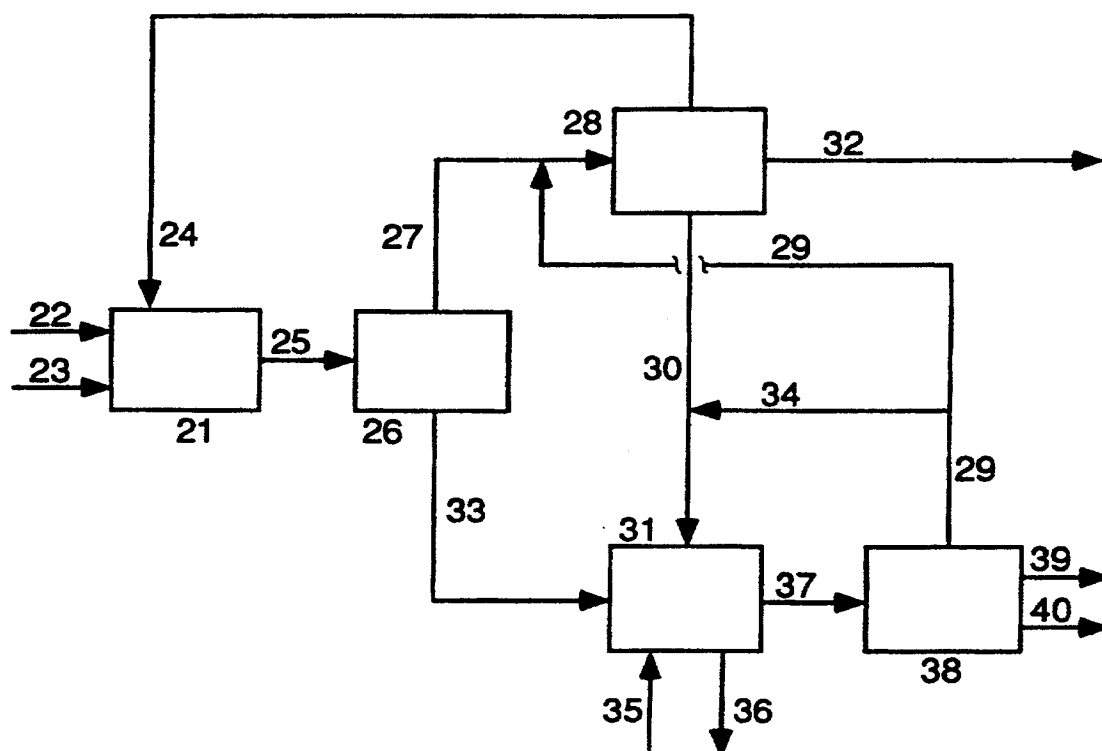


FIG.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04922

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C29/38 C07C31/22 C07C35/08 C07C67/44 C07C29/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 07 461 A (BASF) 2 September 1976 cited in the application see the whole document ---	1-3
A	DE 28 13 201 A (BAYER) 4 October 1979 cited in the application see the whole document ---	1-3
A	EP 0 142 090 A (BASF) 22 May 1985 cited in the application see the whole document ---	1-3
A	EP 0 289 921 A (BASF) 9 November 1988 cited in the application see the whole document ---	1-3
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 1997

Date of mailing of the international search report

24.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04922

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 07831 A (ARISTECH CHEMICAL) 14 April 1994 see the whole document ---	1-3
A	JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, vol. 57, no. 7, Pt.2, July 1987, NEW YORK, US, pages 1411-1413, XP002025173 R. NURBERDIEV, ET AL.: "Homolytic reactions of formates of alcohols and glycols" see compound VIII -----	2,3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/04922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2507461	02-09-76	BE-A- 838754 FR-A- 2301505 GB-A- 1535826	20-08-76 17-09-76 13-12-78
DE-A-2813201	04-10-79	EP-A- 0004577 JP-A- 54135717 US-A- 4247485	17-10-79 22-10-79 27-01-81
EP-A-142090	22-05-85	DE-A- 3340791 DE-A- 3472099 JP-C- 1764788 JP-B- 4055181 JP-A- 60112729 US-A- 4594461	23-05-85 21-07-88 28-05-93 02-09-92 19-06-85 10-06-86
EP-A-289921	09-11-88	DE-A- 3715035 DE-A- 3868970 JP-A- 63287738 US-A- 5149861	17-11-88 16-04-92 24-11-88 22-09-92
WO-A-9407831	14-04-94	CA-A- 2124189 EP-A- 0614453 JP-T- 7501561	14-04-94 14-09-94 16-02-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04922

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C29/38 C07C31/22 C07C35/08 C07C67/44 C07C29/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 07 461 A (BASF) 2. September 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	DE 28 13 201 A (BAYER) 4. Oktober 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	EP 0 142 090 A (BASF) 22. Mai 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	EP 0 289 921 A (BASF) 9. November 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24.02.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/04922

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 07831 A (ARISTECH CHEMICAL) 14.April 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, Bd. 57, Nr. 7, Pt.2, Juli 1987, NEW YORK, US, Seiten 1411-1413, XP002025173 R. NURBERDIEV, ET AL.: "Homolytic reactions of formates of alcohols and glycols" siehe Verbindung VIII -----	2,3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04922

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2507461	02-09-76	BE-A- 838754 FR-A- 2301505 GB-A- 1535826	20-08-76 17-09-76 13-12-78
DE-A-2813201	04-10-79	EP-A- 0004577 JP-A- 54135717 US-A- 4247485	17-10-79 22-10-79 27-01-81
EP-A-142090	22-05-85	DE-A- 3340791 DE-A- 3472099 JP-C- 1764788 JP-B- 4055181 JP-A- 60112729 US-A- 4594461	23-05-85 21-07-88 28-05-93 02-09-92 19-06-85 10-06-86
EP-A-289921	09-11-88	DE-A- 3715035 DE-A- 3868970 JP-A- 63287738 US-A- 5149861	17-11-88 16-04-92 24-11-88 22-09-92
WO-A-9407831	14-04-94	CA-A- 2124189 EP-A- 0614453 JP-T- 7501561	14-04-94 14-09-94 16-02-95